

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-048859

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

H01M 6/16

(21)Application number : 10-217266

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 31.07.1998

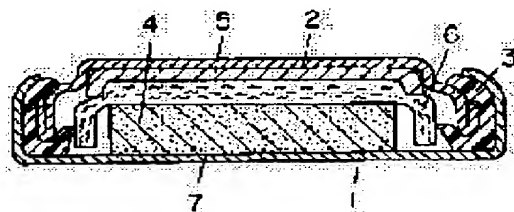
(72)Inventor : MORI TATSUO  
KOSHIBA NOBUHARU  
TAKAHASHI TADAYOSHI  
WAKI SHINICHI

## (54) ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electrolyte battery capable of being mounted by automatic soldering by imparting heat resistance in the environment of a high temperature of about 250° C to a power generating element and a battery housing since internal pressure in a battery case is increased while a battery is exposed to the high-temperature environment in passing through a reflow furnace in a case where automatic soldering by a reflow method is applied, when a lead terminal is connected to the organic electrolyte battery.

**SOLUTION:** In the organic electrolyte battery in which a power generating element constituted of a positive electrode 4, a negative electrode 5, a separator and organic electrolyte is housed in a housing member constituted of a positive electrode can 1, a negative electrode can 2 and a gasket 3, electrolyte obtained by dissolving lithium salt having a sulfone group, preferably, lithium salt having the imido connection in a structure besides the sulfone group to solvent taking 3-methyl sulfone as a main component is used for electrolyte, and non-woven fabrics of polyphenylene sulfide are used for the gasket and the separator.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-48859  
(P2000-48859A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラト (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 1
2/16		2/16	P 5 H 0 2 4
6/16		6/16	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-217266

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 森 辰男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 小柴 信晴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100078204

弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

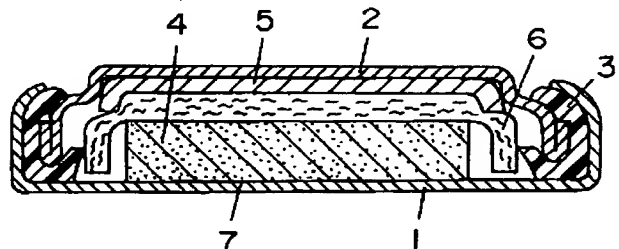
(54) 【発明の名称】 有機電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 有機電解液電池へのリード端子の接続に際し、リフロー法による自動ソルダリングを適用した場合、リフロー炉の内部の通過時に、電池は高温環境に曝されることになり、電池ケースの内圧の上昇等の不具合を招くことになるが、発電要素および電池ハウジングに対して250℃程度の高温環境下における耐熱性を付与することで、自動ソルダリングによる実装に対応可能な有機電解液電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、電解液として、3-メチルスルホン主成分とする溶媒に、スルホン基を有するリチウム塩、好ましくは、スルホン基に加え構造中にイミド結合を有するリチウム塩を溶質として溶解させた電解液を用い、ガスケットおよびセパレータにポリフェニレンスルフィドの不織布を用いる構成とする。

- 1---正極缶
- 2---負極缶
- 3---ガスケット
- 4---正極
- 5---負極
- 6---セパレータ
- 7---正極集電体



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、3-メチルスルホランを主成分とする有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなることを特徴とする有機電解液電池。

【請求項2】 有機溶媒が、3-メチルスルホランと、スルホランの混合溶媒である請求項1記載の有機電解液電池。

【請求項3】 スルホン基を有するリチウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムである請求項1記載の有機電解液電池。

【請求項4】 スルホン基を有するリチウム塩が、その分子構造中にイミド結合を有する請求項1記載の有機電解液電池。

【請求項5】 スルホン基およびイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドである請求項4記載の有機電解液電池。

【請求項6】 スルホン基およびイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドである請求項4記載の有機電解液電池。

【請求項7】 正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、3-メチルスルホランを主成分とした有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなり、前記ガスケットがポリフェニレンスルフィドからなることを特徴とする有機電解液電池。

【請求項8】 正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、3-メチルスルホランを主成分とした有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなり、前記セパレータがポリフェニレンスルフィド、あるいはセルロースからなることを特徴とする有機電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子機器の主電源やメモリバックアップ用電源に使用する有機電解液電池に関し、発電要素及びハウジング部材に高温耐熱性を付与することで高温保存時の信頼性を高めると共に、リフロー法を用いた自動ソルダリングによる基板実装を可能とした有機電解液電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に負極にリチウムもしくはその合金を用いた電池は、エネルギー密度が高く、機器の小型化

および軽量化が可能であることに加え、保存特性、耐漏液性等の信頼性に優れていることから、各種電子機器の主電源やメモリバックアップ用電源としてその需要は年々増加している。この種の電池は、充電ができない一次電池が主流であり、その代表的な電池系としては、負極にリチウム金属、正極に二酸化マンガ、フッ化炭素、塩化チオニール、二酸化イオウ、クロム酸銀等を用いた電池が知られている。

【0003】 近年、充電可能な二次電池（以下、有機電解液電池とする）が開発されており、その中でも負極にリチウムアルミニウム合金等を、正極に、五酸化バナジウム、マンガ酸リチウム等をそれぞれ用い、扁平形のハウジング部材に収納したコイン型の有機電解液電池が広く実用化されている。

【0004】 このような有機電解液電池における電解液は、有機溶媒に溶質を溶解することで得られる。具体的な事例として、溶媒には、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト、γ-ブチロラクトン等の高沸点かつ高誘電率溶媒の1種または2種以上を混合した主体となる溶媒に、溶媒の粘度を低下させ、導電性を高めるために1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン等の低沸点かつ低粘度の溶媒を1種以上の割合にて添加した多成分系の混合溶媒が用いられている。また、溶質には、リチウム塩が用いられており、代表的なリチウム塩として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  が一般的に知られている。

【0005】 上述した電解液を用いた有機電解液電池は、高温下に放置されると様々な不具合が生じる。例えば、電池ハウジング内の電解液の蒸発、特にセパレータ部分に保持される混合溶媒中の低沸点の溶媒が蒸発し、セパレータが乾燥するドライアップ、あるいは溶質であるリチウム塩が熱によって分解され、電池性能の劣化が進行する不具合が高温下にて発生してしまう。このため、有機電解液電池は、使用可能な温度に上限があり、60℃から85℃程度を限界としていた。

【0006】 一方、最近では小型ポータブル機器のメモリバックアップ用の電源として、電池径が6mm以下に設定された超小型タイプのコイン型の有機電解液電池の開発が盛んに行われている。この方法を前記の超小型タイプの電池に実施した場合、手作業による基板への実装では工数の大幅な増加を招いてしまう。そこで、効率的な実装方法として、電池のリード端子をリフロー法による自動ソルダリングにより実装する試みがなされている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 リフロー法による実装は、リフロー炉内部に電池を通過させることによって行われる。リフロー炉の内部は短時間ではあるが、高温状態となり、特にピーク時には数十秒間程度は25

0℃もの超高温状態となる。このため、少なくとも電解液の溶媒の沸点は250℃以上であることが望ましい。しかし、有機電解液電池に、通常用いられる有機溶媒であるプロピレンカーボネイト及びエチレンカーボネイトの沸点は、いずれも250℃以下である。このような有機電解液電池をリフロー炉の中を通過させた際に、電池内部の電解液は瞬間的に気化してしまう。このため、電池内部の圧力が急激に上昇し、破裂に至ることがある。

【0008】また、溶媒はその粘度を低下させることで、リチウムイオンの移動度を高め、電池の放電反応をスムーズに進行させる為に、ジエチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等の低粘度溶媒を配合するのが一般的である。しかし、これらの溶媒は沸点が100℃前後と低いために、リフロー炉内部において、電解液の沸点を降下させ、急激な温度上昇に伴う圧力の上昇を助長することになる。

【0009】一方、有機電解液の溶質とされるリチウム塩には、過塩素酸リチウム、リチウム6フッ化リン等が用いられており、これらの熱分解温度はいずれも100℃前後である。リフロー炉の内部にて250℃の高温下に一瞬でも曝せれてしまうと、熱分解によりリチウム塩としての機能が失われ、正常な電池反応が行われなくなってしまう。

【0010】さらに、有機電解液電池を構成する各部品に対する耐熱性も重要である。一般に、正極缶、負極缶を絶縁するガスケット、及び正極、負極を絶縁するセパレータには、共にポリプロピレンが用いられている。ポリプロピレンの熱軟化温度は100℃から120℃であり、ガスケット及びセパレータは、リフロー炉を通過する際に熱軟化温度よりも大幅に高い温度に曝され、熱による損傷を受けてしまう。

【0011】このような理由により、自動ソルダリングによる実装に対応できる有機電解液電池は、未だ実用には至っていない。

【0012】本発明は、発電要素および電池ハウジングに対して250℃程度の耐熱性を付与することで、自動ソルダリングによる実装に対応可能な有機電解液電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の有機電解液電池は、正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した構成を有し、有機電解液が、3-メチルスルホランを主成分とした溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなるものである。

【0014】溶媒としては、3-メチルスルホランを主成分とした溶媒に替えて、3-メチルスルホランにスルホランを添加した混合溶媒を用いてもよい。

【0015】溶質に用いられるスルホン基を有するリチ

ウム塩としては、トリフルオロメタン酸リチウムが好ましく、更に、構造中にイミド結合を有するリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド、もしくはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドを用いてもよい。この分子構造中にイミド結合を有する溶質は、リチウムが電気化学的に吸蔵されたリチウムアルミニウム合金を負極に用いた場合、充放電サイクル特性を向上させる効果を奏するものである。

【0016】一方、ガスケットにはポリフェニレンスルフィドを用いるのが好ましい。セパレータには、ポリフェニレンスルフィドの不織布、もしくはセルロースを主成分とした不織布もしくは紙を用いることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

【0018】請求項1に記載の発明は、正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、有機電解液が、3-メチルスルホランを主成分とした有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質を構成要素とするものである。

【0019】スルホン基を有するリチウム塩には、トリフルオロメタン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) が用いられる。また、スルホン基に加え、イミド結合を併せて分子構造の中に有するリチウム塩を用いても良く、具体的にはリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) あるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミド ( $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ) が用いられる。

【0020】3-メチルスルホランを主成分とする有機溶媒を用いた有機電解液では、3-メチルスルホランの沸点が約275℃のために、リフロー炉の最高温度である250℃において蒸気圧は有するが、溶媒としての物性は比較的安定である。更に溶質として有機溶媒中に溶解されたリチウム塩によるモル沸点上昇に伴って、有機電解液の沸点は、リフロー炉の最高温度よりも更に高くなり、高温に曝される製造時の環境に対して有効に作用するものである。

【0021】有機電解液電池では、前述した高温側への対策に加えて、-20℃以下における放電特性が要求される。然しながら、沸点の高い溶媒は融点が高く、低温領域における電解液の電導度が低く、-20℃程度の低温環境の下では、有機電解液中をリチウムイオンが有効に移動できなく、放電容量が殆ど得られないのが実状であった。本発明の3-メチルスルホランは、沸点が約275℃と高いにも関わらず、融点が約6℃と比較的低い物性値を有している特徴がある。更に、溶媒にリチウム塩を溶解することによってモル凝固点降下作用によって電解液の融点は低下し、-20℃の環境下において電

導度を有する電解液を得ることが可能となる。従って、この有機電解液を用いた有機電解液電池は放電反応時におけるリチウムの移動を可能とし、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の温度環境中においても放電容量を得ることが可能となる。

【0022】また、請求項2に記載の発明は、正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、有機電解液が、3-メチルスルホラン、およびスルホランからなる混合有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質を用いるものである。

【0023】この構成によれば、3-メチルスルホランとスルホランとの混合溶媒として用いることにより、3-メチルスルホランを単独にて使用した場合に比べて、モル凝固点降下の作用が一層強く現れる。このため、リフロー炉を通過する時における高温性能を損なうことなく、放電性能として $-20^{\circ}\text{C}$ 下において更に大きな放電容量を得ることを可能にするものである。

【0024】請求項1及び請求項2に記載の発明において、前記有機溶媒に溶解される溶質にはスルホン基を有するリチウム塩を用いた。これら発明におけるリチウム塩の特性としては、以下に示す2点が上げられる。

【0025】第一に、リチウム塩の熱分解温度が高いことがあげられる。構造中にスルホン基を有するリチウム塩は一般的に熱分解温度が高く、特に、スルホン基に加えてイミド結合を分子構造中に有するリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド、あるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドの熱分解温度は $200^{\circ}\text{C}$ を大きく上回り、 $250^{\circ}\text{C}$ の温度環境に曝された場合でも安定した状態にあり、円滑な電池反応の進行を可能にするものである。

【0026】第二に、電解液の電導度が良好であることがあげられる。従来の電解液では、低粘度溶媒を添加することによって電導度を確保していたが、有機電解液の沸点の低下を招いてしまう。しかし、電導度の確保は電池の大電流の放電を可能にする重要な要因の一つであり、溶解時に高電導度を示すリチウム塩の使用が望まれる。そこで、前記発明に関わる有機電解液電池は、スルホン基を有するリチウム塩を用いたものである。さらに好ましくは、リチウム塩の分子構造の中にスルホン基に加え、イミド結合を有するものであり、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド、あるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドの分子構造中にイミド結合を有するリチウム塩を溶質に用いたものである。イミド結合を有するリチウム塩は、解離塩の移動度が高く、低粘度溶媒の配合を必要としない。これらのリチウム塩を用いることで有機電解液中の電導度を得ることができ、スムーズな放電反応を可能にするものである。

【0027】さらにまた、スルホン基およびイミド結合

を有するリチウム塩は、負極にリチウムアルミニウム合金を用いた有機電解液電池に適用した際、充放電サイクル特性が飛躍的に向上する効果を奏する。詳細な事由については不明であるが、このリチウム塩の電導度が高いことに起因して、リチウム電析時におけるアルミニウム合金表面におけるリチウム拡散がスムーズになるためと考えられる。

【0028】以上のことから、本実施形態における有機電解液電池は、有機電解液の溶媒として3-メチルスルホランを主成分として用い、リチウム塩としてトリフルオロメタン酸リチウム、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドあるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドを溶解したものをを用いることにより、耐高温特性が飛躍的に向上する有機電解液電池を得ることが可能である。

【0029】次に、有機電解液に以外に関わる構成要素について説明する。請求項7に記載の発明は、正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、有機電解液が、3-メチルスルホランを主成分とした有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなり、ガスケットがポリフェニレンスルフィドからなるものである。

【0030】さらに、請求項8に記載の発明は、正極、負極、セパレータおよび有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶およびガスケットから構成されるハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、有機電解液が、3-メチルスルホランを主成分とした有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなり、セパレータがポリフェニレンスルフィド、あるいはセルローズからなるものである。

【0031】ガスケット、およびセパレータにポリフェニレンスルフィドを適用した上記発明は、以下の知見に基づくものである。

【0032】まず第一に、ポリフェニレンスルフィドが耐熱性を有することである。ポリフェニレンスルフィドは一般的に熱軟化温度が $200^{\circ}\text{C}$ 以上を有するものであり、好ましくはこのポリフェニレンスルフィドの不織布にガラス繊維等のフィラーを添加する構成とすれば、 $250^{\circ}\text{C}$ 程度の高温下においても熱変形することはない。このため、リフロー炉中の高温下においてもガスケット及びセパレータとしてのそれぞれの機能を維持し続ける事が可能である。また、セパレータに適用されるセルローズについても同様のことが言える。

【0033】第二に、ポリフェニレンスルフィド及びセルローズは、本発明の3-メチルスルホラン及びスルホラン系の溶媒に対して溶解することなく化学的に非常に安定であるという点があげられる。この特性により高温環境に曝された場合における信頼性を得ることが可能と

なる。

【0034】以上の構成を有する発電要素及びハウジング部材を用いることにより、250℃程度の耐熱性を付与することが可能であり、リフロー炉による自動ソルダリングに対応することを可能とする超耐熱性有機電解液電池を得ることが可能となる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1を参照して説明する。本実施例では、負極にリチウム-アルミニウム合金を用い、正極にマンガン酸リチウムを用いた電池を例として説明する。

【0036】図1は本発明の有機電解液二次電池の断面図であり、その電池寸法は径6.81mm、厚み2.11mmである。図1において、1は正極端子を兼ねる正極缶で、耐食性に優れたステンレス鋼からなる。2は負極端子を兼ねる負極缶で、正極缶1と同じ材質のステンレス鋼からなる。3は正極缶1と負極缶2を絶縁するPPS製のガスケットで正極缶及び負極缶と接する面には、ピッチが塗布されている。4は正極で、活物質であるマンガン酸リチウムに導電剤としてカーボンブラックおよび結着剤としてフッ素樹脂粉末を混合し、直径4mm、厚さ1.2mmのベレット状に成型した後、250℃中で12時間乾燥したものである。5は負極で、マンガン金属を5重量%含むアルミニウム-マンガン合金を直径4mm、厚さ0.3mmの円板状に打ち抜き、負極缶2の内側に圧接させている。

【0037】また、負極においてリチウムとアルミニウムとを合金化するには、電池組み立て時にアルミニウム合金の表面にリチウム箔を圧着し、電解液の存在下でアルミニウム合金中にリチウムを吸蔵させることで、電気化学的にリチウム-アルミニウム合金が作成される。本実施例では、これを負極として用いている。

【0038】一方、6はポリフェニレンスルフィドの不織布からなるセパレータ、7は正極集電体を兼ねるカーボン塗料であり、また、電池内部は電解液として3-メチルスルホランにリチウム塩としてリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1モル/l溶解したものが体積15μlが充填されている。この電池を発明品Aとする。

【0039】次に、電解液として、リチウム塩にリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドを1モル/l溶解したものであり、その他の構成は発明品Aと同じとした発明品Bとする。

【0040】次に、電解液として、リチウム塩にトリフルオロメタン酸リチウムを1モル/l溶解したものであ

り、その他の構成は発明品Aと同じとした発明品Cとする。

【0041】次に、電解液として、溶媒に3-メチルスルホランとスルホランを体積比2:1の割合で混合したものをを用い、溶質にリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1モル/l溶解したものであり、その他の構成は発明品Aと同じとした発明品Dとする。

【0042】次に、セパレータ材質としてセルロース製を用い、その他の構成は発明品Aと同じとした発明品Eとする。

【0043】次に、電解液として、溶媒にプロピレンカーボネイトを用い、溶質にリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1モル/l溶解したものであり、その他の構成は発明品Aと同じとした比較品Fとする。

【0044】次に、電解液として、リチウム塩にリチウム6フッ化リンを1モル/l溶解したものであり、その他の構成は発明品Aと同じとした比較品Gとする。次に、セパレータ材質としてポリプロピレン製を用い、その他の構成は発明品Aと同じとした比較品Hとする。

【0045】次に、ガスケット材質としてポリプロピレン製を用い、その他の構成は発明品Aと同じとした比較品Iとする。

【0046】以上、発明品AからE、および比較品FからIの各電池について、初期の内部抵抗（交流法1kHz）を確認後、100kΩの負荷を接続し室温及び-20℃中における放電容量の測定を行った。放電容量はマンガン酸リチウムの理論容量を100としてそれに対する比率により求めた。

【0047】引き続きに、充放電サイクル試験を行った。次に、条件としては、0.1mAの定電流により、3.25Vと2.0Vとの間にて充放電を繰り返すサイクル試験を行い充放電可能回数を求めた。次に、実際に高周波加熱式リフロー炉中に各試作品を通過させ耐リフロー試験を行った。リフロー炉の温度プロファイルは、余熱工程として180℃を2分間、次に、加熱工程として180℃、1245℃、1180℃のそれぞれの段階を30秒間で通過し、その後、室温に至るまで自然冷却を行う装置であり、外観による目視検査及び電圧検査を行いながら合計2回通過させることとし、試験を通過した試験電池については内部抵抗を再び測定し、初期と比較して劣化度合いを確認した。表1に結果を示す。

【0048】

【表1】

	初期の 内部抵抗( $\Omega$ )	放電容量(%)		充放電 サイクル (回)	リフロー炉通過試験		リフロー 後の内部 抵抗( $\Omega$ )
		室温	-20℃		1回通過	2回通過	
発明品A	160	94	68	85	異常無し	異常無し	172
発明品B	165	91	62	83	異常無し	異常無し	179
発明品C	256	82	43	56	異常無し	異常無し	282
発明品D	158	95	81	84	異常無し	異常無し	185
発明品E	152	94	69	80	異常無し	異常無し	169
比較品F	120	98	91	82	破裂	—	—
比較品G	169	93	67	65	異常無し	異常無し	4990
比較品H	158	95	68	83	ショート	—	—
比較品I	159	93	65	84	液漏れ	—	8200

【0049】表1より、発明品Aの放電容量は理論値の94%であり、リフロー炉通過試験も2回まで異常はみられず、また、通過後の内部抵抗値も初期状態とほとんど変化はみられないことから、リフロー炉通過による熱ダメージはみられず良好な結果が得られた。次に、リチウム塩としてリチウムビスパーフルオロエチルスルホンリミドを用いた発明品Bについても発明品Aと全く同様の良好な結果が得られた。

【0050】次に、リチウム塩としてトリフロロメタン酸リチウムを用いた発明品Cは、発明品Aと比較して初期の内部抵抗が若干高く、また、充放電サイクル寿命が少し短いものの、実仕様に問題が生じるほどではなく、発明品Aの結果と同様に、リフロー炉通過試験2回まで異常はみられず、電気特性的にも良好な結果が得られた。次に、溶媒として3-メチルスルホランとスルホランを体積比2:1の割合で混合した発明品Dについても電気特性、放電特性及びリフロー炉通過後の特性について良好な特性を得た。

【0051】また、発明品Dについては、-20℃中における放電容量が正極の81%と最も高く、良好な放電特性を得ることができた。これは、溶媒に2種類混合した系を用いることで、モル凝固点効果的作用により電解液の凝固点が低下し、電解液の電導度が上昇し、放電時におけるリチウムイオンの移動がスムーズに行われたためと考察できる。

【0052】次に、セパレータ材質としてセルロース製を用いた発明品Eについてであるが、セパレータ材質にPPS製不織布を用いた発明品Aと同様に良好な結果が得られた。次に、溶媒にプロピレンカーボネイトを用い

た比較品Fはリフロー炉通過中に溶媒の沸騰に伴う内圧上昇が原因とみられる破裂が発生した。

【0053】次に、リチウム塩にリチウム6フッ化リンを用いた比較品Gはリフロー炉通過後にリチウム塩の熱分解に伴って電解液抵抗が上昇したためと考えられる内部抵抗の増大が確認され、電気特性機能が破壊される結果が得られた。次に、セパレータ材質にポリプロピレンを用いた比較品Hはリフロー炉通過中にセパレータが溶融収縮し負極と正極が接触することにより内部ショートが発生し、電池機能が失われる結果となった。次に、ガasket材質にポリプロピレンを用いた比較品Iはリフロー炉通過中にガasketが溶融し溶融部から液漏れが発生した。

【0054】また、充放電サイクル数については、溶媒の種類に関係無く、リチウム塩にリチウムビスパーフルオロメチルスルホンリミド及びリチウムビスパーフルオロエチルスルホンリミドを用いた電解液において、約80回以上の充放電が可能であり、その他のリチウム塩に比べて良好な結果が確認され、これは負極のリチウムアルミニウム合金の表面におけるリチウムの析出形態に良い効果を生み出したためと考えられる。

【0055】以上より、本発明品A、B、C、D、Eは、放電性能、充放電サイクル性能、リフロー炉通過時における耐高温性能のいずれにおいても優れた結果を見出すことができた。これは、電解液の溶媒主成分である3-メチルスルホランの耐熱性とリチウム塩の耐熱性、優れた導電性及びリチウムアルミニウム合金負極に対する安定性によるものであり、更に、電池構成部品としてガasketにポリフェニレンスルフィド製を用い、か



つ、セパレータにポリフェニレンスルフィ製の不織布かあるいはセルローズ製を用いることによりリフロー炉通過時の耐熱性を得ることが可能になったことによるものである。

【0056】また、溶媒として、3-メチルスルホランとスルホランの混合溶媒系を用いることにより、更に、優れた低温放電特性を得ることを可能にするものである。

【0057】尚、本発明の実施例は、充電式の二次電池の場合を例にして述べたが、例えば、負極にリチウム金属を用い、正極に、二酸化マンガあるいは、フッ化黒鉛等を用いた、有機電解液一次電池に適用しても二次電池の場合と同様に優れた性能を得られるものである。

【0058】

【発明の効果】本発明の電池は、電解液処方の最適化さ

らに電池構成部品の耐熱性を高めることによって、耐熱性能を大幅に高めると同時に、リフロー法を用いた自動ソルダリングによる電池の実装を可能にするものである。

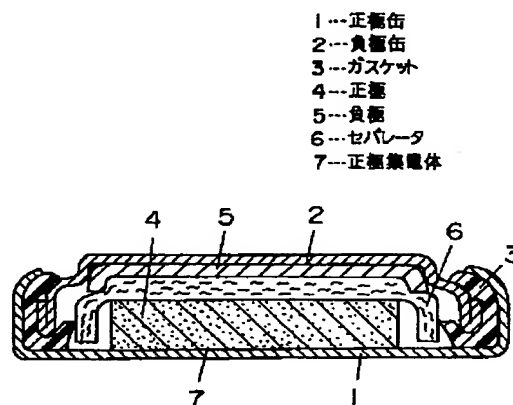
【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例における有機電解液電池の構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 負極缶
- 3 ガasket
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高▲橋▼ 忠義  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 脇 新一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA01 AA04 CC02 EE11 EE18  
HH01  
5H024 AA03 AA12 CC03 DD01 DD02  
DD04 EE09 FF11 FF14 FF19  
FF32 FF38 HH01  
5H029 AJ04 AJ05 AJ07 AJ14 AK03  
AL12 AM01 AM02 AM04 AM07  
BJ03 DJ02 DJ03 DJ04 EJ12  
HJ02